

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-149821

(43)Date of publication of application : 02.06.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/32

H01M 4/48

H01M 4/52

(21)Application number : 09-215203

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 08.08.1997

(72)Inventor : KIMIYA HIROKAZU  
IZUMI YOICHI  
SAKAMOTO HIROYUKI  
IZUMI HIDEKATSU  
MATSUMOTO ISAO

(30)Priority

Priority number : 08249496    Priority date : 20.09.1996    Priority country : JP

## (54) POSITIVE ELECTRODE FOR ALKALINE STORAGE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode offering an alkaline storage battery having a large capacity at a wide-range ambient temperature, an excellent characteristic, and an improved charging characteristic at a high temperature in particular.

SOLUTION: This positive electrode has an active material made of an oxide using Ni as a base, and the oxide has different average compositions on its surface layer and inside it. In addition to Ni, at least one kind of element selected from a group of Al, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Ge, Zr, Nb, Mo, Ag, Sn, Sb, and W is contained only inside it or at higher concentration inside it than in the surface layer. Or, in addition to Ni, at least one kind of element selected from a group of Ca, Ti, Zn, Sr, Ba, Y, Cd, Co, Cr, Bi, and La group metals is contained only in the surface layer or at higher concentration in the surface layer than inside it as another configuration.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-149821

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月2日

(51) Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/32  
4/48  
4/52

H 0 1 M 4/32  
4/48  
4/52

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平9-215203

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月8日

(31) 優先権主張番号 特願平8-249496

(32) 優先日 平8(1996) 9月20日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 木宮 宏和

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 和泉 陽一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 坂本 弘之

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 東島 隆治 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池用正極

(57) 【要約】

【課題】 高範囲の雰囲気温度下で容量が大きく、特性に優れ、特に高温における充電特性の改善されたアルカリ蓄電池を与える正極を提供する。

【解決手段】 Niをベースとする酸化物からなる活物質を具備する正極であって、この酸化物は、その表面層の平均組成とその内部の平均組成が異なるものであり、Niの他に、Al、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、Sn、Sb、およびWからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素が内部にのみ、あるいは、表面層より高濃度に含まれている。別の構成として、Niの他に、Ca、Ti、Zn、Sr、Ba、Y、Cd、Co、Cr、Bi、およびLa族金属からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素が表面層にのみ、あるいは、内部より高濃度に含まれている。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Niを主とする複数金属元素の酸化物からなる活物質を具備するアルカリ蓄電池用正極であって、前記複数金属元素の酸化物は、少なくとも表面層には多数の微細孔を有し、その表面層の平均組成とその内部の平均組成は異なるものであり、前記表面層には、Niのほかに、Ca、Ti、Zn、Sr、Ba、Y、Cd、Co、Cr、Bi、およびLa族金属元素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素が含まれているという点で、または前記元素が内部より高濃度に含まれているという点で内部とは平均組成が異なっていることを特徴とするアルカリ蓄電池用正極。

【請求項2】 前記複数金属元素の酸化物の表面層を除く内部には、Niのほかに、Al、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、Sn、Sb、およびWからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素が含まれているという点で、または前記元素が表面層より高濃度に含まれているという点で、表面層とは平均組成がさらに異なっている請求項1記載のアルカリ蓄電池用正極。

【請求項3】 前記複数金属元素の酸化物の表面層に含まれたNi以外の全金属元素の平均的な含有割合 $x$ が、Niを含む全金属元素の原子数を1としたとき、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ である請求項1に記載のアルカリ蓄電池用正極。

【請求項4】 Niを主とする複数金属元素の酸化物からなる活物質を具備するアルカリ蓄電池用正極であって、前記複数金属元素の酸化物は、少なくとも表面層には多数の微細孔を有し、その表面層の平均組成とその内部の平均組成は異なるものであり、前記複数金属元素の酸化物の表面層を除く内部には、Niのほかに、Al、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、Sn、Sb、およびWからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素が含まれているという点で、または前記元素が表面層より高濃度に含まれているという点で、表面層とは平均組成が異なっているアルカリ蓄電池用正極。

【請求項5】 前記複数金属元素の酸化物の表面層を除く内部に含まれたNi以外の全金属元素の平均的な含有割合 $y$ は、Niを含む全金属元素の原子数を1としたとき、 $0.01 \leq y \leq 0.35$ である請求項2または4に記載のアルカリ蓄電池用正極。

【請求項6】 前記複数金属元素の酸化物が、前記Ni以外の金属元素を固溶したニッケル酸化物、並びに、NiおよびNi以外の各金属元素の酸化物の共晶の少なくとも一方である請求項1または4に記載のアルカリ蓄電池用正極。

【請求項7】 前記複数金属元素の酸化物の多数の微細孔は、平均孔径200オングストローム以下であり、表面層付近の微細孔同士は互いに連通している請求項1ま

たは4に記載のアルカリ蓄電池用正極。

【請求項8】 前記複数金属元素の酸化物における表面層の厚さは、10～500nmである請求項1または4に記載のアルカリ蓄電池用正極。

【請求項9】 前記複数金属元素の酸化物は、平均径100 $\mu$ m以下の粉末であって、主に球状または球状に近い形状の粉末であり、タップ密度が1.5g/cc以上である請求項1または4に記載のアルカリ蓄電池用正極。

【請求項10】 前記活物質が、反応晶析法により作製された粉末である請求項1または4記載のアルカリ蓄電池用正極。

【請求項11】 前記活物質が、多孔性の導電性支持体に電気化学的に析出されたものである請求項1または9記載のアルカリ蓄電池用正極。

【請求項12】 前記活物質の粉末を含む活物質混合物が導電性支持体に支持された請求項1または4記載のアルカリ蓄電池用正極。

【請求項13】 前記活物質粉末が、導電性を有する金属酸化物または金属による多孔層で被覆されている請求項12記載のアルカリ蓄電池用正極。

【請求項14】 前記活物質混合物が、Ni、グラファイト、Ca化合物、Ti化合物、Sr化合物、Ba化合物、Y化合物、Cd化合物、Co、Co化合物、Zn化合物、および希土類金属化合物からなる群より選ばれた少なくとも一種の粉末を前記活物質粉末の重量の0.5～20.0wt%相当を含む請求項12記載のアルカリ蓄電池用正極。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ニッケル・カドミウム蓄電池、ニッケル・水素蓄電池などのアルカリ蓄電池用正極、さらに詳しくは、複数の金属元素の酸化物からなる活物質に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、アルカリ蓄電池、とくに小型の密閉式蓄電池は、他の電池系と比べて、充放電特性、サイクル寿命および安全性・信頼性にバランス良く優れることから、通信機、事務機、家電および雑貨等の各種のポータブル機器用主電源として著しく普及した。また、充放電特性や信頼性に極めて優れることから、大型の電源、例えば電気自動車等の移動用主電源としても注目されている。このアルカリ蓄電池を代表する電池系は、長い歴史を持つニッケル・カドミウム蓄電池である。最近では、この電池のカドミウム負極の代わりに金属水素化合物を用いたニッケル・水素蓄電池が工業化され、ニッケル・カドミウム蓄電池より高いエネルギー密度を有することから、急激にその占有率を伸ばしている。このようなエネルギー密度および信頼性の向上のためには、従来から行われてきたように、(1)電極における支持体と

添加物、セパレータ、電解液および電槽や蓋体の軽薄短小化を図って正・負極の活物質を一定の容積内に多量に詰めこむ工夫、(2) 活物質の利用率を高める各種の添加物や導電材等の改良、に加えて、(3) 多様な使用条件の下で高エネルギー密度を発揮する新たな活物質材料を開発することが極めて重要になってきた。

【0003】そこで、これらに関する近年の技術動向を以下に記載する。工業的なニッケル・カドミウム蓄電池やニッケル・水素蓄電池における正極の主活物質は古くからのニッケル酸化物( $\text{NiOOH}$ )に変わりはないが、電極の支持体は従来の高性能かつ長寿命の焼結式電極に用いられてきた焼結基板に代わり、同じ三次元構成ではあるが、より高い多孔度の網状基板、例えば発泡状ニッケル基板などが適用され始めた。その結果、発泡状ニッケル基板に活物質粉末を多量に充填した電極(以後、発泡メタル式電極と呼称する)が工業化され、これによってニッケル正極のエネルギー密度は飛躍的に向上した(米国特許第4,251,603号)。発泡状ニッケル基板と同様な特徴を有するニッケルのフェルトを基板に用いた電極なども知られている。これらの高多孔度の基板を使用する際に共通する利点は、従来の微孔性の焼結基板と異なり、孔径が大きくなることから、ニッケル酸化物を粉末状態で直接基板に充填できるという簡単な製法が採用できることである。反面、大粒径の粉末を焼結基板より遥かに大孔径の基板に充填するため、活物質粉末の導電性の低さと共に、それを支持する極板全体の電子伝導度の低下が顕著に影響して活物質利用率の低下を来す問題が生じた。このため、活物質粉末、つまり、ニッケル酸化物粉末に加えて、 $\text{Co}$ やその酸化物、 $\text{Ni}$ 等を添加する方法で導電性を補い、あるいはまだ不十分な導電性をニッケル酸化物中に $\text{Co}$ などの $\text{Ni}$ 以外の金属元素を固溶させることによって補うなどがなされてきた。

【0004】ニッケル酸化物への他金属元素の固溶は、充電効率の改良にも顕著な効果を発揮し、特に $\text{Co}$ および $\text{Cd}$ の2元素の固溶が顕著な効果を持つことが見出された。その後、 $\text{Cd}$ と似た性質の $\text{Zn}$ が注目されて $\text{Cd}$ の代替元素として用いられ、更に、 $\text{Co}$ 、 $\text{Zn}$ および $\text{Ba}$ などの3元素の固溶体も提案されている。このような充放電特性の高効率化を目的にした、ニッケル酸化物への他元素の固溶は、焼結式電極では古くから知られた技術である。 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Sc}$ 、 $\text{Y}$ 等から選ばれた一種以上の元素を固溶した固溶体を用いるなどの改良例が挙げられる。ニッケル酸化物への $\text{Co}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Zn}$ などの元素の固溶は、充電受け入れ性の改善のほか、過充電時に高次酸化物、すなわち $\gamma$ 相のニッケル高次酸化物の生成を抑制する効果も併せ持っている。このため、前記元素の固溶は、ニッケル酸化物の体積膨張を抑えることから、堅牢な焼結式電極とは異なり、脆弱な発泡メタル式

電極等に適用する場合には、長寿命化のための有効な手段でもあった(米国特許第5,366,831号)。また、このような活物質の材料面からの改良と平行して、活物質粉末の形状も高密度充填に適した球状に改良され、実用電池に用いられるようになった。

【0005】前述の $\text{Co}$ やその酸化物の添加方法にも更に改良が加えられ、活物質粉末表面に $\text{Co}(\text{OH})_2$ の被覆層を形成する方法、あるいは $\text{Co}$ 酸化物の粉末層を形成する方法等が提案されてきた。これらは、いずれも導電剤の添加方法の効率化を行うことにより、活物質利用の高効率化及び生産性の向上を目指したものである。このような技術の進歩により、従来より遥かに高密度に充填された活物質粉末の充放電効率を、優秀な焼結式電極と同程度にまで高めることができ、正極のエネルギー密度は飛躍的に向上し、現在ではエネルギー密度600  $\text{mAh/cm}^3$ 程度のニッケル正極が実用化されている。

【0006】一方、負極では、従来のカドミウム負極に代わり、高容量密度の金属水素化合物( $\text{AB}_5$ 系)の適用により、エネルギー密度は大きく向上し、正極の倍以上の単位体積当たりのエネルギー密度を有する負極が実用化されるに至った。これに呼応してセパレータや電槽関連部品の薄型化も急速に進歩して、電池のエネルギー密度は増加の一途をたどってきた。しかしながら前述のように、特にポータブル機器用の電源としてのエネルギー密度向上の要望は近年益々大きくなる一方である。この様な要請に応え、電池のエネルギー密度の一層の向上を実現するためには、正極を上回る負極などの高エネルギー密度化技術の進展の中で、特に正極における一層の高エネルギー密度化や高性能化が強く望まれ出した。さらに、最近の用途面から見ると、電源として適用されるポータブル電子機器の使用条件の多様化に伴い、従来以上に広い温度範囲、特に45～60℃程度の高温における高エネルギー密度と長寿命および安全性を発揮することが一層強く求められている。これは、苛酷な作動環境条件下で小型・軽量化が求められる大型の移動用主電源においても同様である。

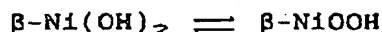
【0007】焼結式に比べて高エネルギー密度を有する発泡メタル式やフェルト式電極においても、支持体の金属量の低減や添加物の種類、添加量の見直しにも限度があり、活物質の充填密度もほぼ限界に達しつつある。一般に言われているように、 $\text{Ni}$ の一電子反応が利用されているとした場合の活物質利用率はほぼ限界(100%)に近づいているため、今のままでは飛躍的な高エネルギー密度化は望めない。このような点から、一層の高容量密度化や高性能化のためには、支持体や添加物の見直しだけでなく、画期的な高エネルギー密度を有する活物質自体の開発が必要である。ここで、現状の活物質材料をもう少し具体的に説明する。前述したように、工業的に使用されるアルカリ蓄電池の正極活物質には、現在

ニッケル酸化物 ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) 主体の材料が用いられている。その反応は以下に示すような $\beta$ タイプの結晶間におけるNiの2価と3価との間の一電子反応が主であるといわれている。

【0008】

【化1】

充電



放電

【0009】しかし、実際の電池においては、平均値で2.2価付近と3.2価付近との間での反応が行われているようである(この場合も $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ と $\beta\text{-NiOOH}$ の反応と総称される場合が多い)。いずれにしてもほぼ1電子(1価)相当の反応である。そして、充電状態の $\beta\text{-NiOOH}$ に関しては、低温雰囲気下で充電したり、長期にわたって充電したり、あるいは過充電を繰り返したりすると、その一部が高次酸化物である $\gamma\text{-NiOOH}$ にまで酸化される。 $\gamma\text{-NiOOH}$ に酸化されると、体積膨張を来すので電極が膨張し易くなる。また、 $\gamma\text{-NiOOH}$ は電気化学的に不活性な物質である。このため、 $\gamma\text{-NiOOH}$ が生成すると、容量の低減を来したり、過電圧の増大による電池電圧の低下を招く等の弊害があった。従って、従来は $\gamma\text{-NiOOH}$ の生成を抑制する工夫が講じられてきた。なお、 $\gamma\text{-NiOOH}$ は、過去から、Niの3.5価~3.8価付近、具体的には化学式 $\text{A}_x\text{H}_y\text{NiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (NiとOで構成される層と層の間にアルカリ金属Aが入り、A、H、Ni、およびOの間でチャージバランスがとられている。)で表されると言われている。そして、Niの価数は3.67や3.75価とも言われ、非化学量論的な価数を示す高次酸化物として知られている。

【0010】ニッケルの酸化物をベースにした材料を二次電池の活物質に用いて、さらに高エネルギー密度化を図るには、この高次酸化物 $\gamma\text{-NiOOH}$ を使いこなすこと、言い換えれば一電子を越える反応をする材料を見出すことが極めて重要である。このために、 $\text{Al}^{3+}$ や $\text{Fe}^{3+}$ などのように、3価の金属元素をニッケル酸化物に固溶させて正に帯電した金属酸化物層を形成し、全体のチャージバランスを取るためにアニオンをその金属酸化物層間に入れることによって、 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 相(最も近接した層間距離:約4.6オングストローム)ではなく、主に層間距離の広い $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 相(これは放電状態であるが、層間距離は充電状態である $\gamma\text{-NiOOH}$ の約7オングストロームに近く約8オングストロームである)を、初めから作成する方法などが報告されている(米国特許第5,348,822号など)。

【0011】この様な酸化物は、層間距離の変化が小さいため容易に $\gamma\text{-NiOOH}$ 相に充電されて、充放電の

反応価数は増す。しかし、 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ より層間距離の広い $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 相が存在することにより、材料自身の密度(物質密度、従ってタッパ密度)が極端に低下するという問題が生じる。タッパ密度は、電極作成時に充填密度と正の相関を持つため、高密度充填が極めて困難となる。また、この材料を用いることにより、サイクル寿命が短くなったり、放電電圧が低下したりするという新たな問題が生じる。さらに、着目すべき点は、前記の様な材料を用いただけでは、Niベースの酸化物の高温における充電効率の低下という問題は何ら解決されないことである。高温特性は、電池使用条件の多様化で、近年特に重要視されつつある性能であり、今後の二次電池の発展の中で実用性の面からは無視することのできない課題である。

【0012】高温での充電効率の低下は、Niベースの酸化物の充電電位が酸素発生電位と近接することにより、充電末期において酸素発生が充電反応との競争反応として生じやすくなるためである。従って、高温での充電効率を改善するために、特に高温になりやすい中・大型のニッケル・水素蓄電池において、高温でも酸素発生過電圧を高める元素をニッケル酸化物の中に固溶または添加させる提案がなされている(米国特許第5,455,125号)。しかし、この提案は、 $\gamma\text{-NiOOH}$ 相の利用をも鑑みた電極エネルギー密度の向上の考え方に根ざしたものではなかった。すなわち $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ と $\beta\text{-NiOOH}$ との間の充放電反応における高温時の充電効率の改善を目指したものであった。また、酸素発生過電圧を高める元素の固溶は、充放電反応の主な担い手であるNiの含有量を低下させる欠点をも有していた。従って、エネルギー密度の向上を併せて考えると、十分とは言えるものではなかった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】以上の説明をまとめると、高エネルギー密度、かつ高性能なアルカリ蓄電池用正極を提供するには、多様な使用条件、特に高温下での使用においても、従来より遥かに高いエネルギー密度、即ち高密度充填の下での高利用率を実現する新しい活物質が必要である。そのためには、以下の課題を改善する必要がある。

(1) 充放電反応において一電子反応以上を有し、その利用率の高い活物質材料であること。即ち、Niベースの酸化物としては、従来材料の充電状態である主に $\beta\text{-NiOOH}$ (Niの価数は3.0付近)より高次の酸化物である $\gamma\text{-NiOOH}$ (Niの価数は3.5~約3.8)を通常の充放電における充電状態の活物質として使用可能とすること。

(2) 活物質材料は、電極作成時には、高密度充填に適する材料であること。

(3) 充放電反応は、高温下においても従来の材料より高効率で行われること。

(4) 高率放電においても、放電電圧は従来の材料と同等またはそれ以上であること。

ここで重要であるのは、上記の問題を総て同時に解決を図らなければならない点にある。即ち、高利用率を示す活物質を、高密度に充填することができるNiをベースにした酸化物であって、同時に充放電効率の高い材料を開発することが必要である。

【0014】本発明の目的は、上記の条件(1)および(2)を満たし、更に(3)、(4)が付与された実用的な正極材料を提供することである。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は、Niを主とする複数金属元素の酸化物からなる活物質を具備するアルカリ蓄電池用正極であって、前記複数金属元素の酸化物は、少なくとも表面層には多数の微細孔を有し、その表面層の平均組成とその内部の平均組成は異なるものであり、前記表面層には、Niのほかに、Ca、Ti、Zn、Sr、Ba、Y、Cd、Co、Cr、Bi、およびLa族金属元素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素が含まれているという点で、または前記元素が内部より高濃度に含まれているという点で内部とは平均組成が異なっているアルカリ蓄電池用正極を提供する。

【0016】本発明の好ましい態様において、前記複数金属元素の酸化物の表面層に含まれたNi以外の全金属元素の平均的な含有割合 $x$ は、Niを含む全金属元素の原子数を1としたとき、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ で表される。本発明の好ましい他の態様において、前記複数金属元素の酸化物の内部には、Niのほかに、Al、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、Sn、Sb、およびWからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素が含まれているという点で、または前記元素が表面層より高濃度に含まれているという点で、表面層とは平均組成がさらに異なっている。

【0017】また、本発明は、Niを主とする複数金属元素の酸化物からなる活物質を具備するアルカリ蓄電池用正極であって、前記複数金属元素の酸化物は、少なくとも表面層には多数の微細孔を有し、その表面層の平均組成とその内部の平均組成は異なるものであり、前記複数金属元素の酸化物の表面層を除く内部には、Niのほかに、Al、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、Sn、Sb、およびWからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素が含まれているという点で、または前記元素が表面層より高濃度に含まれているという点で、表面層とは平均組成が異なっているアルカリ蓄電池用正極を提供する。前記複数金属元素の酸化物の内部に含まれたNi以外の全金属元素の平均的な含有割合は、Niを含む全金属元素の原子数を1としたとき、 $0.01 \leq y \leq 0.35$ で表される範囲が好ましい。

【0018】前記複数金属元素の酸化物は、通常前記Ni

i以外の金属元素を固溶したニッケル酸化物、好ましくは、水酸化ニッケル固溶体である。前記複数金属元素の酸化物は、NiおよびNi以外の各金属元素の酸化物の共晶で構成されることもありうる。前記複数金属元素の酸化物の多数の微細孔は、孔径200オングストローム以下であり、表面層付近の微細孔同士は互いに連通しているのが好ましい。また、前記複数金属元素の酸化物における表面層の厚さは、10~500nmであることが好ましい。前記複数金属元素の酸化物は、平均径100 $\mu$ m以下の粉末であって、主に球状もしくは球状に近い形状の粉末であり、タップ密度が1.5g/cc以上であることが好ましい。本発明の活物質は、反応晶析法により作製した粉末、または多孔性の導電性支持体に電気化学的に析出された活物質粉末として得られる。本発明は、また上記の活物質を含む活物質混合物を導電性支持体に支持させたアルカリ蓄電池用正極を提供する。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明は、高エネルギー密度電極を目指し、ニッケル酸化物をベースにした金属酸化物を活物質とするニッケル電極における前述の課題を解決するため、以下の点に着目して改良を行った。

(1) Ni以外のある種の金属元素をニッケル酸化物に固溶させることは、高温における性能を改善するのに有益である。しかし、他元素の固溶による酸素発生過電圧上昇の効果は、固-液界面、即ち活物質表面付近以外ではその寄与が小さい。従って、従来行われてきたように、活物質全体にわたってNi以外の元素を固溶させた場合には、固溶割合に比例した効果が得られにくい。

【0020】この点に鑑み、本発明では、活物質粉末の表面層付近およびそこに近い粉末の微細孔に面した表面層付近に上記の効果を持つ元素を固溶させる。または、その固溶割合が内部より大きくなるようにする。本発明者らは、この構成によって、酸素発生電位の向上に顕著な効果が得られることを見出した。ここで言う表面層とは、電気化学的に有効に働く表面であり、活物質表面より深さ方向に約500オングストローム程度の領域を指すものである。この領域への元素固溶により、酸素発生過電圧の上昇に顕著な効果を有することが確認された。このことは、酸素発生過電圧向上の効果を有する元素は、表面層のみに固溶させれば十分な効果を得ることができ、活物質粉末全体に固溶させた従来法に対し、より少量の元素固溶により同等の効果を得られることを意味する。言い換えれば、充放電反応の主な担い手である活物質内のNi量の減少を防ぐため、エネルギー密度の向上の効果をも併せ持つのである。また、当然ではあるが、高価な元素を固溶させる場合には、材料コストの低減にも極めて効果的となる。

【0021】このような作用を有する元素は、Ca、Ti、Zn、Ba、Y、Cd、Co、Cr、Bi、およびLa族金属である。このうちCaは、水酸化ニッケルに



固溶しやすい。そして、Caを固溶した水酸化ニッケルは、高温における充電効率が大きく向上し、利用率にも優れている。したがって、固溶元素としてCaは有用である。Tiは、酸素発生電位を上昇させるので、高温における充電効率を向上させるのに効果がある。Coは、高温における充電効率を向上させるだけでなく、導電性をも向上させる。従って、他の元素と併せて固溶させるのが望ましい。Yは、少量で高温における充電効率を大きく向上させるので、Niの含有量を大きくとることができ有利である。最近、Co酸化物やMn酸化物、Cd酸化物などのNi酸化物以外の金属酸化物のみからなる層で活物質表面を被覆する提案がなされている（米国特許第5,523,182号）。しかし、この金属酸化物層は、活物質粉末間または活物質と基体間の導電性を確保するものであって、それ自体が酸化還元反応を行う活物質ではないので、高エネルギー密度の材料としては不利になる。これに対して本発明では、表面層はそれ自体が酸化還元反応を行う活物質の一部であって、Ni含有量を極力低下させずに酸素発生過電圧を増大させることによって充電効率を向上させるものである。

【0022】(2)  $\gamma$ -NiOOHは、これまでは不活性であると考えられてきた。ところが、固溶元素によっては、未充電状態では $\beta$ 相の水酸化ニッケルであっても、常温または高温雰囲気下において、充電時に $\gamma$ -NiOOHを生成し、これが通常の電池電圧の範囲で容易に放電して再び $\beta$ 相の酸化物に戻るものがあることがわかった。このような活物質は、電極構成時には有利な高い密度を有しており、かつ充放電時には高次酸化物である $\gamma$ -NiOOHが利用される。従って、エネルギー密度を向上する上で極めて有効である。ただし、Alなど、固溶元素によっては、粉末作成時に $\alpha$ 相の酸化物が若干生じるのが認められる場合もある。しかし、それは不安定であり、アルカリ中で長時間保持することにより消滅してしまう。

【0023】ニッケル酸化物への他金属元素の固溶は、充放電反応の主な担い手であるNi量が減少することになるから、活物質の高容量化を行うには、他元素の固溶によるNi量の減少が、 $\gamma$ -NiOOHの利用による反応次数の向上、即ち活物質利用率の向上のメリットを上回らないように、固溶元素の選択および固溶量の適正化に留意する必要がある。この他、固溶元素の種類によって異なるが、固溶量が極端に低い場合あるいは固溶限界を超えた場合には、充電時において $\gamma$ -NiOOHの生成の促進の効果が得られ難くなることがある。ニッケル酸化物へ他金属元素を固溶させるに際しては、複数種の元素を固溶させることが幅広い性能の改善には有益である。また、前述の固溶量の適正化は、固溶された元素の全固溶量に関して行わなければならない。

【0024】このように充電時に低密度となる材料を用いる場合には、充放電時の密度変化が大きくなり、サイ

クル寿命等で問題を来す恐れがある。これに対しては、極板作成時に結着剤を少量用いること、および、後述するように、強固な導電性を電極に付与することによって、現在求められる範囲では実用上差し支えない程度にまで改善することができる。 $\gamma$ -NiOOHは、 $\beta$ -NiOOHより低い放電電位を有するから、 $\gamma$ -NiOOHを利用する上記のような材料を活物質に用いると、電池の放電電圧の低下を招き、エネルギー密度低下の一因となる。従って、 $\gamma$ -NiOOHの生成を促進させるような固溶元素は、活物質表面付近よりは内部に存在させた方が有利である。そのような目的に用いられる元素は、Al、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、Sn、Sb、およびWである。このうち、Mnは、他元素の場合より放電しやすい $\gamma$ 相の生成量を大きくするので、活物質の利用率を高める。また、 $\beta$ 相の合成が容易であるため、適当な条件下で高密度の結晶が得られる。Alは、利用率を向上させるだけでなく、特異的に放電電位を上昇させる。Crは、高温における充電効率を向上させる効果も有する。これらの元素のなかには、Crなど溶出しやすい元素も含まれている。従って、そのような元素は、活物質内部に配するのが有効である。ただし、Alは、放電電圧を引き上げる作用があるため、他の元素に比して表面付近に多く配しても良い。この場合でも、他の固溶元素と併せた全固溶量に関して表面より内部が多くなっていれば、前述の効果をj得ることができる。なお、Mn、Fe等はNiに比して安価であり、材料コスト低減にも寄与する。

【0025】(3) エネルギー密度の向上とともに、高率放電特性および/または高温での充電特性の向上を図るには、上記(1)、(2)の手段を組み合わせるjことが極めて有効である。即ち、表面層と内部の材料を変え、異なる機能を担わせることによって、前述の課題の解決を同時に図ることができ、多様な使用条件の下で高いエネルギー密度を有するアルカリ蓄電池用正極を可能とする。

(4) これらの元素の状態に関しては、その作用上、Ni(OH)<sub>2</sub>の結晶内に固溶したものであることが望ましい。しかし、特に高温充電特性を向上させる元素に関しては、共晶状態であっても効果が認められる。

(5) 粉末の形状に関しては、二次元または三次元の金属多孔体への充填し易さを考え、球状または球状に近い形状の粉末とすることがエネルギー密度向上のためには有利である。

【0026】(6) 活物質粉体の構造に関しては、多数の微細孔を有することにより電解液の液回りが良好となるほか、固-液界面の増大により反応面積が増大し、特に高率放電時に速やかな電極反応が可能となる。速やかな電極反応が行われない場合には、放電時の過電圧が増大し、放電電圧が低下する。高次酸化物を利用する材料では、充放電反応によってアルカリイオンの挿入・脱離



を伴うことから、この様にして電極表面の反応面積を増大させる工夫を行うことが重要である。ただし、電極に活物質を有効に詰め込むためには、粉体としての密度が高いことが必須である。活物質の多数の微細孔は、孔径200オングストローム程度以下であり、粉末全体の表面層付近の微細孔同士は連通していることが望ましい。

【0027】(7)本発明によって活物質の特性は大幅に改善するが、電極として使用するには、極板としての導電性を確保しなければならない。前記のようにNi

(OH)<sub>2</sub>に他元素を固溶させることによって副次的に活物質自身の導電性の向上は見られる。しかし、活物質を二次元または三次元の金属多孔体に充填して電極を構成する際には、活物質粉末同士間、および活物質と電極基体間の導電性を補填することが重要である。特に、この材料のように充放電により膨張・収縮が大きい場合には、活物質粉末の表面に、導電性を有する金属酸化物または金属の微細な結晶からなる薄層で強固な被覆もしくはネットワークを付与するのが有効である。

【0028】本発明による正極は、多孔性の導電性支持体に活物質を電気化学的に析出させる方法によって作製することができるが、反応晶析法または電気化学的析出法により得た活物質粉末を含む活物質混合物を導電性支持体である三次元的に連続した空間を有する金属多孔体、例えば発泡状メタル内に充填するか、または、二次元的な多孔金属板に塗着一体化して作製するのが好ましい。前記の活物質混合物中には、結着剤、好ましくはポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスチロール、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイドおよびスチレンブタジエンラバーから選ばれた少なくとも一種を活物質粉末の重量に対して0.1~7wt%添加されているのが好ましい。

【0029】

【実施例】以下、本発明を実施例により、詳細に説明する。図1は、表面層付近の平均組成と内部の平均組成が異なる、本発明による活物質粉末を模式的に示したものである。ここで、表面層付近とは、粒子自体の表面層ばかりでなく、微細孔に面する部分をも含めている。表面層は、CaおよびYを固溶させたNi(OH)<sub>2</sub>からなる。CaおよびYは、酸素発生電位を上昇させる作用を持っている。この作用により活物質表面における酸素発生が抑制され、45℃など特に高温雰囲気下において充電効率が向上し、活物質の深い充電が可能となる。

【0030】一方、粉末内部は、Mn、Al、およびCrを固溶させたNi(OH)<sub>2</sub>からなる。MnおよびAlは、高次酸化物であるγ-NiOOHの生成を促進させる作用を持っているから、この活物質は、従来品に比してより多くの容量を充電することができる。また、これらの元素を固溶させたγ-NiOOHは、通常使用する電圧の範囲で速やかに放電する。従って、活物質利用

率が向上する。また、特にMnの固溶により放電電圧の低下が著しいが、Mnを固溶していない表面層によって、電圧の低下および固溶成分（ここではCr、Alが主）の溶出を防止する。ここでは、固溶元素として、Ca、Y、Mn、Al、およびCrを用いた例について説明したが、他の固溶元素についても同様に適用可能である。活物質の形状については、金属多孔体への充填し易さから球状が好しく、その場合を例示した。

【0031】図2および図3は、発泡状ニッケル基板に、活物質を充填した例を示している。これらの図において、1は発泡状ニッケル基板の骨格を示している。この基板の三次元的に連なる空隙部内に、CoOOHの導電性多孔層3により被覆された活物質粉末2、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末4、および結着剤の四フッ化エチレン樹脂5からなる活物質混合物が充填されている。6は電極をフッ素樹脂の水分散液に浸漬処理して形成されたフッ素樹脂皮膜であり、7は空間部を示している。この電極においては、活物質粉末間および活物質と基板間は、活物質を被覆しているCoOOHによって導電的に連絡されている。また、このCoOOHと結着剤のフッ素樹脂が、極板の膨張収縮による劣化を抑制している。さらに、添加されたY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>によって、高温充電特性が補填される。

【0032】ここで、以下の実施例1~13、および比較例1~10で製作されたニッケル正極板の評価に使用する電池の構成について述べる。正極板は、35×35mmの大きさに整形し、基板中にあらかじめ設けられたリード接続部に電極リードをスポット溶接した後、スルフォン化ポリプロピレン不織布からなるセパレータで包み込み、セパレータの数カ所を熱溶着する。対極には、正極に対しその容量が十分大である公知のアルカリ蓄電池用負極を用いる。ここでは水素吸蔵合金MnNi<sub>3.55</sub>Co<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub>からなる負極を用いた。ここで扱われる特性は、正極に起因するものであって、使用する負極によらない。従って、他のアルカリ蓄電池用負極、例えばZr-Mn-V-Co-Ni系水素吸蔵合金負極、Cd電極あるいはZn電極を用いた場合にも同様の効果が得られる。

【0033】上記の水素吸蔵合金は、所定の割合で混合したMn、Ni、Co、Mn、およびAlをアーク溶解炉にて溶解して作製した。この合金塊を不活性雰囲気中で機械的に粉碎し、粒径30μmの粉末とした。この粉末に結着剤のカルボキシメチルセルロースの水溶液を加えて混練し、得られたペーストを電極支持体に加圧充填し厚さ0.45mm、容量密度1350mAh/ccの水素吸蔵合金負極板を得た。この負極板を35×35mmに切断し、正極の場合と同様に電極リードをスポット溶接し、スルフォン化ポリプロピレン不織布からなるセパレータで包み込み、セパレータを数カ所で熱溶着した。この負極2枚の間に前記正極を挟み込み、電槽内に挿入した後、30wt%のKOH水溶液を400ml注

入する。以下の実施例または比較例で得られたニッケル正極板の特性は、この様にして製作された開放型ニッケル-水素電池により評価されたものである。

【0034】《比較例1》厚さ0.5mmの白金板を大きさ35×35mmに切断し、電極リードをスポット溶接した。この白金板からなる陰極と、同じく白金板からなる対極を1mol/lの $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中に浸漬し、25mAの電流を3時間通電することにより、陰極に $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を電気化学的に析出させた。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を析出させた白金板を60℃の30wt%苛性カリ水溶液に40時間浸漬するアルカリ処理をした後、水洗、乾燥してニッケル正極板とした。

【0035】《実施例1》0.8mol/lの $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ および0.2mol/lの $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ を含む混合水溶液を1l準備した。この溶液に、比較例1と同様にして得たニッケル極板と白金板からなる対極を浸漬し、ニッケル極板を陰極として25mAの電流を1時間通電した。次いで、前記のニッケル極板を60℃の30wt%KOH水溶液中に40時間浸漬するアルカリ処理を行った後、水洗、乾燥した。こうして、Caを固溶した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の表面層を有する、厚さ500nmの $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の析出層を持った正極板を得た。同様に通電電流量を調節することにより、厚さが50、100、200、500、1000nmの、Caを固溶した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の表面層を有する $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 析出層を持った正極板を作成した。

【0036】《実施例2》厚さ0.5mmの白金板を大きさ35×35mmに切断し、電極リードをスポット溶接した。これを1mol/lの $\text{NiSO}_4$ 水溶液1l中に浸漬し、陰分極することにより、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を析出させた。これを30wt%のKOH水溶液中に24時間浸漬するアルカリ処理を行った後、水洗、乾燥した。

$\text{NiSO}_4$ 水溶液にエチレンジアミン四酢酸（以下EDTAで表す）を加え、錯体を形成させた。同様に $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液にEDTAを加え錯体を形成させた。両者の溶液を所望の割合で混合し、その混合液中にpH調整のためイオン交換水、及びNaOH水溶液を加え、Ni及びCaを錯イオンの形でそれぞれ0.8mol/l及び0.2mol/l含み、pH=11.5の混合液を調製した。この様にして得られた混合液1lに、比較例1と同様にして得られたニッケル極板を浸漬し、80℃に加熱した。次いで、前記のニッケル極板を30wt%のKOH水溶液中に24時間浸漬するアルカリ処理を行った後、水洗、乾燥した。こうして、Caを固溶した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の表面層を有する、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 析出層を持った正極板を得た。

【0037】図4は実施例1および比較例1の極板の酸素発生電位と充電電位の差 $\eta$ と、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 析出層におけるCaを含む表面層の厚みとの関係を示す。図4から明らかなように、Caを含む表面層を有しない比較例1に比して、Caを含む表面層を有する極板は、 $\eta$ が大きく、従って充電効率が向上している。一方、Caを含む表面層の厚みが500nm以上では、 $\eta$ はほぼ一定となる。従って、充電効率の向上には、500nm程度の厚みのCaを含む表面層を有していれば十分である。実施例1の極板は、その表面が微細孔の少ない平板状の薄膜によって被覆されていた。実施例2の極板は、微細孔が多数存在した多孔質な表面を有していた。表1は、実施例1、2、および比較例1の極板を2mAで10時間充電した後、10mAで放電したときの平均放電電圧を示している。

【0038】

【表1】

	表面層	内 部	平均放電電圧(mV)
比較例1		$\text{Ni}(\text{OH})_2$	1.05
実施例1	$\text{Ni}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	1.08
実施例2	$\text{Ni}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	1.12

【0039】実施例2の極板は、実施例1の極板に比して平均放電電圧が高かった。白金板上に、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ に代えて、Mnを固溶した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を電気化学的に析出させた他は、前記実施例2と同様にして作製した正極板の場合は、更に平均放電電圧の向上の効果が高かった。従って、活物質の表面層は、微細孔を多数有したものである方が好ましい。

【0040】《実施例3》0.9mol/lの $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ および0.1mol/lの $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ を含む混

合水溶液を1l準備し、実施例1と同様にしてZnを固溶した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の表面層を有する、厚さ500nmの $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 正極板を作成した。更に $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ の濃度を変化させることにより所望の量のZnを含有した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の表面層を有する $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の析出層を持った正極板を作成した。図5は実施例3および比較例1の極板の酸素発生電位と充電電位の差 $\eta$ と、Znを含有した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 層のZnの固溶割合との関係を表したものである。こ

で、固溶割合 $x$ は、ニッケルの原子数を $(1-x)$ で表したときの値である。図5から明らかなように、表面層に含まれるZnの固溶割合が0.05程度から $\eta$ の上昇が明確に認められる。しかし、Znの固溶割合が0.3以上の場合にはZnOの生成が認められた。従って、表面層におけるZnの固溶割合は0.05から0.3程度であることが望ましい。

【0041】以上の実施例および比較例では、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の表面層に含有させる元素としてCaまたはZnを取り上げたが、これらに代えてTi、Zn、Sr、B

a、Y、Cd、Co、Cr、Bi、およびLa族元素からなる群より選ばれる1種または2種以上の金属元素を用いることができる。そして、これら金属元素を含む $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の表面層を形成するには、上記と同様の方法を用いることができ、同様の効果を得ることができる。表2にこれらの金属元素を用い、実施例1と同様に製作した電極の酸素発生と電位充電電位の差 $\eta$ を示す。

【0042】

【表2】

表面層	内部	酸素発生電位 -充電電位(mV)
$\text{Ni}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	48
$\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	60
$\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	35
$\text{Ni}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	32
$\text{Ni}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	33
$\text{Ni}_{0.9}\text{Y}_{0.1}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	52
$\text{Ni}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	32
$\text{Ni}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	45
$\text{Ni}_{0.9}\text{La}_{0.1}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	28
$\text{Ni}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	26
$\text{Ni}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	47
$\text{Ni}_{0.9}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	82

【0043】《実施例4》 $1\text{mol/l}$ の $\text{NiSO}_4$ 水溶液、 $2\text{mol/l}$ の $\text{NaOH}$ 水溶液、および $2.1\text{mol/l}$ の $\text{NH}_3$ 水を準備し、攪拌翼を備えた反応晶析装置にそれぞれ $1\text{ml/min}$ の割合で連続的に供給した。そして、反応槽内で溶液の混合物を攪拌し、水酸化ニッケルを生成させた。その生成反応が定常的となった後に、懸濁液を採集した。これをデカンテーションにより水洗した後、 $40^\circ\text{C}$ に保った $30\text{wt}\%\text{KOH}$ 水溶液中に5時間浸漬した。次いで、水洗、乾燥して平均粒径 $20\mu\text{m}$ の球状 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末を得た。次いで、 $\text{NiSO}_4$ 水溶液にEDTAを加えて錯体を形成させた。同様に $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液にEDTAを加えて錯体を形成させた。各々の錯体を含む液を所望の割合で混合し、混合液中にpH調整のためイオン交換水、及び $\text{NaOH}$ 水溶液を加え、Ni及びCaを錯イオンの形でそれぞれ $0.8\text{mol/l}$ および $0.2\text{mol/l}$ 含み、 $\text{pH}=11.5$ である混合液を調製した。この混合液 $1\text{l}$

に上記で得られた $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末 $50\text{g}$ を混合し、攪拌しながら $80^\circ\text{C}$ に加熱した。得られた懸濁液を遠心分離し、上澄液をイオン交換水で置換し、生じた微結晶を流体分級によって除去した後、水洗、乾燥させた。こうして平均粒径 $20.5\mu\text{m}$ の球状粉末を得た。以下、これを粉末Aと称する。

【0044】この粉末A $100\text{g}$ に、添加剤として $10\text{g}$ の $\text{Co}(\text{OH})_2$ 粉末、 $0.5\text{g}$ の四フッ化エチレン樹脂（以下PTFEで表す。）粉末、 $30\text{g}$ のエタノール、および $30\text{g}$ の水を加え、混練してペースト状にした。このペーストを多孔度 $95\%$ の発泡ニッケル基板に充填し、乾燥後、加圧成形して、厚さ $0.6\text{mm}$ 、多孔度 $25\%$ のニッケル正極板を得た。

【0045】《実施例5》実施例4において、ニッケルのEDTA錯体とカルシウムのEDTA錯体の混合液の調製時に、 $\text{TiCl}_3$ 水溶液にEDTAを加えて錯体としたものを所望の割合で混合した。この混合液にpH調

整のためイオン交換水、及びNaOH水溶液を加え、Ni、Ca及びTiを錯イオンの形で1l中にそれぞれ0.8mol、0.1mol、および0.1mol含み、pH=11.5である混合液を調製した。これを用いた他は実施例4と同様にして平均粒径21 $\mu$ mの球状粉末を得た。以下これを粉末Bと称する。この粉末Bを用い実施例4と同様にしてニッケル正極板を得た。

【0046】《実施例6》0.9mol/lのNiSO<sub>4</sub>、0.02mol/lのCoSO<sub>4</sub>、および0.02mol/lのZnSO<sub>4</sub>を含む混合水溶液、2mol/lのNaOH水溶液、および2.1mol/lのNH<sub>3</sub>水を準備し、反応晶析装置にそれぞれ1ml/minの割合で連続的に供給した。そして、反応槽で溶液の混合物を攪拌し、反応が定常的となった後に、懸濁液を採集した。デカンテーションにより水洗した後、乾燥させてCoおよびCdを含有した、平均粒径18 $\mu$ mの球状Ni(OH)<sub>2</sub>粉末を得た。次いで、NiSO<sub>4</sub>、CoSO<sub>4</sub>、CdSO<sub>4</sub>を92:4:2のmol比で含む混合水溶液にEDTAを加え錯体を形成させた。同様にCa(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液にEDTAを加え錯体を形成させた。両者を所望の割合で混合した後、混合液中にpH調整のためイオン交換水、及びNaOH水溶液を加え、Ni、Co、Cd及びCaを錯イオンの形でそれぞれ0.92mol/l、0.04mol/l、0.02mol/l、および0.02mol/l含み、pH=11.5である混合液を調製した。この混合液1lに、上記で得られたCoおよびZnを含有したNi(OH)<sub>2</sub>粉末50gを混合し、攪拌しながら80℃に加熱した。得られた懸濁液を遠心分離し、上澄液をイオン交換水で置換し、生じた微結晶を流体分級によって除去した後、水洗、乾燥させた。こうして平均粒径18.5 $\mu$ mの球状粉末を得た。以下これを粉末Cと称する。この粉末Cを用い実施例4と同様にしてニッケル正極板を得た。

【0047】《実施例7》0.9mol/lのNiSO<sub>4</sub>および0.1mol/lのMnSO<sub>4</sub>を含む混合水溶液、2mol/lのNaOH水溶液、および2.1mol/lのNH<sub>3</sub>水を準備し、これらを反応晶析装置にそれぞれ1ml/minの割合で連続的に供給した。そして、反応槽内の混合液を攪拌し、反応が定常的となった後に、懸濁液を採集し、水洗、乾燥させた。得られた粉末を30wt%のKOH水溶液に浸漬し、攪拌しながら40℃に加熱し20時間保持した後、水洗、乾燥させた。こうして平均粒径19.5 $\mu$ mの球状粉末を得た。次いで、NiSO<sub>4</sub>水溶液にEDTAを加え錯体を形成させた。更にpH調整のためイオン交換水、及びNaOH水溶液を加え、Niを錯イオンの形で1mol/l含み、pH=11.5である溶液を調製した。この溶液1lに先に得られたNi(OH)<sub>2</sub>粉末50gを混合し、攪拌しながら80℃に加熱した。得られた懸濁液を遠心分離し、上澄液をイオン交換水で置換し、得られた微結

晶を流体分級によって除去した後、水洗、乾燥させた。こうして平均粒径20 $\mu$ mの球状粉末を得た。以下これを粉末Dと称する。この粉末Dを用い実施例4と同様にしてニッケル正極板を得た。

【0048】《実施例8》実施例7において、NiSO<sub>4</sub>-MnSO<sub>4</sub>混合水溶液の濃度を变化させることにより、Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub> (x=0.05、0.2、0.4)で表される、Mnを含有する平均粒径19.5 $\mu$ mの球状Ni(OH)<sub>2</sub>粉末を作成した。これに実施例7と同様の処理を行うことによって、平均粒径20 $\mu$ mの球状粉末を得た。これを用い実施例4と同様にしてニッケル正極板を製作した。

【0049】《実施例9》0.9mol/lのNiSO<sub>4</sub>および0.08mol/lのMnSO<sub>4</sub>を含む混合水溶液、0.02mol/lのCr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>水溶液、2mol/lのNaOH水溶液、及び2.1mol/lのNH<sub>3</sub>水を準備し、反応晶析装置にそれぞれ1ml/minの割合で連続的に供給した。そして、反応槽内の混合液を攪拌し、反応が定常的となった後に、懸濁液を採集し、水洗した。これを40℃の30wt%KOH水溶液に5時間浸漬した後、水洗、乾燥した。こうしてMnおよびCrを含有する、平均粒径21 $\mu$ mの球状Ni(OH)<sub>2</sub>粉末を得た。次いで、この粉末に、実施例4と同様の方法で、Ni(OH)<sub>2</sub>からなる表面層を付与して平均粒径21.5 $\mu$ mの球状粉末を得た。以下これを粉末Eと称する。この粉末Eを用い実施例4と同様にしてニッケル正極板を得た。

【0050】《実施例10》0.9mol/lのNiSO<sub>4</sub>、0.08mol/lのMnSO<sub>4</sub>、0.01mol/lのAl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、および0.01mol/lのCr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を含む混合水溶液、2mol/lのNaOH水溶液、および2.1mol/lのNH<sub>3</sub>水を準備し、これらを反応晶析装置にそれぞれ1ml/minの割合で連続的に供給した。そして、反応槽内で混合液を攪拌し、反応が定常的となった後に、懸濁液を採集し、水洗した。得られた粉末を40℃の30wt%KOH水溶液に5時間浸漬した後、水洗、乾燥した。こうして平均粒径23 $\mu$ mの球状粉末を得た。一方、NiおよびAlをそれぞれ0.95mol/lおよび0.05mol/lだけEDTA錯イオンの形で含み、イオン交換水、及びNaOH水溶液を加えることによってpH=11.5に調整された溶液を準備した。この溶液1lに、先に得られた粉末50gを混合し、攪拌しながら80℃に加熱し、得られた懸濁液を遠心分離し、上澄液をイオン交換水で置換し、得られた微結晶を流体分級によって除去した後、水洗、乾燥させた。こうして平均粒径10.5 $\mu$ mの粉末を得た。

【0051】この粉末50gを30wt%のKOH水溶液1lに混合し、攪拌しながら60℃に加熱し、20時間保持した。これを遠心分離にかけ、黄色に着色した上

澄液をイオン交換水で置換した後、水洗、乾燥して、平均粒径 $24\mu\text{m}$ の粉末を得た。以下これを粉末Fと称する。この粉末Fを用い実施例4と同様にしてニッケル正極板を得た。

【0052】《実施例11》 $0.9\text{mol/l}$ の $\text{NiSO}_4$ および $0.1\text{mol/l}$ の $\text{MnSO}_4$ を含む混合水溶液、 $2\text{mol/l}$ の $\text{NaOH}$ 水溶液、および $2.1\text{mol/l}$ の $\text{NH}_3$ 水を準備し、これらを反応晶析装置にそれぞれ $1\text{ml/min}$ の割合で連続的に供給した。そして、反応槽内で混合液を攪拌し、反応が定常的となった後に、懸濁液を採集し、水洗した。得られた粉末を $40^\circ\text{C}$ の $30\text{wt}\%$   $\text{KOH}$ 水溶液に5時間浸漬した後、水洗、乾燥した。こうして $\text{Mn}$ を含有する、平均粒径 $12\mu\text{m}$ の球状 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末を得た。これに実施例4と同様の処理を行い、 $\text{Ca}$ を含む $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の表面層を付与した。以下これを粉末Gと称する。この粉末Gを用い実施例4と同様にしてニッケル正極板を得た。

【0053】《実施例12》 $0.9\text{mol/l}$ の $\text{NiSO}_4$ 、 $0.01\text{mol/l}$ の $\text{CoSO}_4$ 、 $0.08\text{mol/l}$ の $\text{MnSO}_4$ 、及び $0.01\text{mol/l}$ の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ を含む混合水溶液、 $2\text{mol/l}$ の $\text{NaOH}$ 水溶液、および $2.1\text{mol/l}$ の $\text{NH}_3$ 水を準備し、これらを反応晶析装置にそれぞれ $1\text{ml/min}$ の割合で連続的に供給した。そして、反応槽内で混合液を攪拌し、反応が定常的となった後に、懸濁液を採集し、水洗した。得られた粉末を水洗、乾燥させて、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Co}$ 、および $\text{Al}$ を含有する、平均粒径 $18\mu\text{m}$ の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末を得た。この粉末 $50\text{g}$ を $30\text{wt}\%$ の $\text{KOH}$ 水溶液 $1\text{l}$ に混合し、攪拌しながら $80^\circ\text{C}$ に加熱し、40時間保持した。次いで、遠心分離を行い、澄明な上澄液をイオン交換水で置換した後、水洗乾燥して、平均粒径 $8\mu\text{m}$ の粉末を得た。

【0054】一方、 $\text{NiSO}_4$ 、 $\text{CoSO}_4$ 、および $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ を含む混合水溶液、ならびに $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液にそれぞれ $\text{EDTA}$ を加えて錯体を形成させた。両者を所望の割合で混合し、この混合液中に $\text{pH}$ 調整のためイオン交換水、及び $\text{NaOH}$ 水溶液を加え、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Al}$ 及び $\text{Ca}$ を錯イオンの形でそれぞれ $0.9\text{mol/l}$ 、 $0.02\text{mol/l}$ 、 $0.02\text{mol/l}$ 、および $0.06\text{mol/l}$ 含み、 $\text{pH}=11.5$ である混合液を調整した。この混合液 $1\text{l}$ に上記で得られた $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末 $50\text{g}$ を混合し、攪拌しながら $80^\circ\text{C}$ に加熱した。得られた懸濁液を遠心分離し、上澄液をイオン交換水で置換した後、流体分級によって微結晶を除去した後、水洗、乾燥させた。こうして平均粒径 $18.5\mu\text{m}$ の球状粉末を得た。以下これを粉末Hと称する。この粉末Hを用い実施例4と同様にしてニッケル正極板を得た。

【0055】《比較例2》 $1\text{mol/l}$ の $\text{NiSO}_4$ 溶液、 $2\text{mol/l}$ の $\text{NaOH}$ 溶液、および $2.1\text{mol}$

$/\text{l}$ の $\text{NH}_3$ 水を準備し、これらを反応晶析装置にそれぞれ $1\text{ml/min}$ の割合で連続的に供給した。そして、反応槽内で混合液を攪拌し、得られた懸濁液中の粒子を流体中で分級した後、水洗、乾燥した。平均粒径が $21\mu\text{m}$ の球状 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末が得られた。この粉末を用い実施例4と同様にしてニッケル正極板を得た。

【0056】《比較例3》 $0.96\text{mol/l}$ の $\text{NiSO}_4$ 、 $0.02\text{mol/l}$ の $\text{CoSO}_4$ 、および $0.02\text{mol/l}$ の $\text{ZnSO}_4$ を含む混合水溶液、 $2\text{mol/l}$ の $\text{NaOH}$ 水溶液およびイオン交換水を準備し、これらを反応晶析装置にそれぞれ $1\text{ml/min}$ の割合で連続的に供給した。そして、反応槽内で混合液を攪拌し、得られた懸濁液を採集し、水洗、乾燥した。平均粒径が $21\mu\text{m}$ の球状 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末が得られた。この粉末を用い実施例4と同様にしてニッケル正極板を得た。

【0057】《比較例4》比較例1で得られた球状 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末 $99\text{g}$ に、添加剤として $10\text{g}$ の $\text{Co}(\text{OH})_2$ 粉末、 $1\text{g}$ の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粉末、 $30\text{g}$ の水、および $30\text{g}$ のエタノールを加え、混練してペースト状にした。このペーストを用い実施例4と同様にしてニッケル正極板を得た。

【0058】《比較例5》 $0.9\text{mol/l}$ の $\text{NiSO}_4$ 水溶液、 $0.1\text{mol/l}$ の $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液、 $2\text{mol/l}$ の $\text{NaOH}$ 水溶液、および $2.1\text{mol/l}$ の $\text{NH}_3$ 水を準備し、これらを反応晶析装置にそれぞれ $1\text{ml/min}$ の割合で連続的に供給した。そして、反応槽内で混合液を攪拌し、得られた懸濁液を採集し、水洗、乾燥させた。 $\text{Ca}$ を固溶した、平均粒径 $12\mu\text{m}$ の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末が得られた。これを用い実施例4と同様にしてニッケル正極板を得た。

【0059】《比較例6》 $0.9\text{mol/l}$ の $\text{NiSO}_4$ 水溶液、 $0.1\text{mol/l}$ の $\text{MnSO}_4$ 水溶液、 $2\text{mol/l}$ の $\text{NaOH}$ 水溶液、および $2.1\text{mol/l}$ の $\text{NH}_3$ 水を準備し、これらを反応晶析装置にそれぞれ $1\text{ml/min}$ の割合で連続的に供給した。そして、反応槽内で混合液を攪拌し、得られた懸濁液を採集し、デカンテーションにより沈澱物を分離した。これを水洗、乾燥した。 $\text{Ca}$ を含有した、平均粒径 $12\mu\text{m}$ の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末を得た。この粉末を用い実施例4と同様にしてニッケル正極板を得た。

【0060】《比較例7》 $1\text{mol/l}$ の $\text{MnSO}_4$ 水溶液に $\text{H}_3\text{PO}_4$ 水溶液を加え $\text{pH}=2$ となるよう調整した。この溶液に、 $\text{H}_2\text{O}_2$ を加えた後、さらに $\text{H}_3\text{PO}_4$ 水溶液を加えて $\text{Mn}$ の濃度を $0.1\text{mol/l}$ とした。次いで、 $0.9\text{mol/l}$ の $\text{NiSO}_4$ 水溶液、 $1.8\text{mol/l}$ の $\text{NaOH}$ 水溶液、および $2\text{mol/l}$ の $\text{NH}_3$ 水を準備した。これらの溶液および前記の $\text{MnSO}_4$ を含む水溶液を反応晶析装置にそれぞれ $1\text{ml/min}$ の割合で連続的に供給した。そして、反応槽内で混合液を攪拌し、得られた懸濁液を採集した。これを水洗、乾燥

して、Mnを含有した、平均粒径 $20\mu\text{m}$ の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末を得た。

【0061】次に、 $\text{NiSO}_4$ 水溶液にEDTAを加え錯体を形成させた。同様に $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液にEDTAを加え錯体を形成させた。両者の液を所望の割合で混合し、その混合液中にpH調整のためイオン交換水、及び $\text{NaOH}$ 水溶液を加え、Ni及びCaを錯イオンの形でそれぞれ $0.8\text{mol/l}$ および $0.2\text{mol/l}$ 含み、 $\text{pH}=9.5$ である混合液を調製した。この混合液1lに、上記で得られた $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末50gを混合し、攪拌しながら $80^\circ\text{C}$ に加熱した。得られた懸濁液を遠心分離し、上澄液をイオン交換水で置換し、得られた微結晶を流体分級によって除去した後、水洗、乾燥させた。平均粒径 $20.5\mu\text{m}$ の球状粉末が得られた。この粉末を用い実施例4と同様にしてニッケル正極板を得た。

【0062】《比較例8》 $0.9\text{mol/l}$ の $\text{NiSO}_4$ 水溶液、 $0.1\text{mol/l}$ の $\text{MnSO}_4$ 水溶液、および $2\text{mol/l}$ の $\text{NaOH}$ 水溶液を準備し、これらを反応晶析装置にそれぞれ $1\text{ml/min}$ の割合で連続的に供給した。そして、反応槽内で混合液を攪拌し、得られた懸濁液を採集した。得られた粉末を水洗、乾燥、粉碎した後、篩にかけ粒径 $200\mu\text{m}$ 以上及び $30\mu\text{m}$ 以下の、Mnを含有する $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末を得た。これらの粉末をそれぞれ30wt%の $\text{KOH}$ 水溶液1lに対し50gの割合で混合し、攪拌しながら $80^\circ\text{C}$ に加熱し40時間保持した。次いで、遠心分離を行い、澄明な上澄液をイオン交換水で置換した後、水洗、乾燥させた。これらの粉末にそれぞれ実施例4と同様にEDTA錯体溶液による処理を行った後、粉末を得た。これらの粉末を用いて実施例4と同様にしてそれぞれニッケル正極板を作成した。

【0063】図6に実施例4、5、6及び比較例2、4、5の電極を用いた電池を $45^\circ\text{C}$ において40mAの電流で15時間充電し、 $20^\circ\text{C}$ において80mAの電流で電池電圧1.0V以下に低下するまで放電したときの充放電曲線を示す。図6の充放電曲線に示されるように、実施例4、5の電極は、比較例2の電極に比して酸素発生電位が高く、充電が十分に行われていることがわかる。一方、粉末全体にわたって結晶中にCaを含有する $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末を使用した比較例3、および電極構成時に添加剤として $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を加えた比較例4においては、実施例4、5ほど酸素発生電位と充電電位との差 $\eta$ が大きくなり、Ca量を多く使用したにも拘わらず、容量的に劣ることが認められる。これは上記酸素発

生電位の上昇による充電量の増加が不十分であること、並びにCaの含有による容量密度の減少によるものと推察される。また、実施例6は、現在汎用の、CoおよびZnを固溶した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ に、Co、CdおよびCaを固溶した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の表面層を付与した活物質粒子を用いたものである。このように複数の元素を組み合わせて用いることにより、表面層への固溶量が少なくとも十分な充電効率の向上をもたらす。なお、内部にCoおよびZnを固溶した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を用いることにより、サイクル特性の向上もみられた。

【0064】図7に実施例7、9、10及び比較例2、3、6の電極を用いた電池を $20^\circ\text{C}$ において40mAの電流で15時間充電し、 $20^\circ\text{C}$ において80mAの電流で電池電圧1.0V以下に至るまで放電したときの充放電曲線を示す。図7の充放電曲線に示されるように、実施例7、9、10の電極は、比較例2の電極、あるいは改良された、CoおよびZnを固溶した粉末を用いた比較例3の電極を用いた場合に比して放電容量密度が著しく増大している。また、同じ相の生成を多く伴う比較例6とは容量密度に関して際違った差異は認められないが、Mnを固溶しない表面層を持つ実施例7、9は比較例3に対し放電平均電圧が約50mV程度高い。また、実施例10のように、Alを固溶したものに関しては、例外的に高い放電電圧を持つことがわかる。このような電圧の向上は、高率放電または $\text{Wh/l}$ もしくは $\text{Wh/kg}$ で表される電池のエネルギー密度の向上を考えると、きわめて重要であることは既に述べた通りである。

【0065】図8に実施例7、8および比較例2の電極を用いた電池を $20^\circ\text{C}$ において40mAの電流で15時間充電し、同じく $20^\circ\text{C}$ において80mAの電流で1.0Vに至るまで放電したときの電極容量密度をMnの固溶割合に対してプロットして示している。図8から明らかなように、Mnの固溶割合が0.35以上の場合には、Mnの固溶によるNiの利用率の向上の効果に比べて、含有するNi量の低下による容量密度の低下が著しい。そのため、電極容量密度は、比較例2( $x=0$ に相当)に比べて、かえって低下することがわかる。表3に、実施例8、および比較例5に示されたのに類似の方法で作成された、各種金属元素を含有する $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の表面層を有する電極について、 $20^\circ\text{C}$ において40mAの電流で15時間充電し、 $20^\circ\text{C}$ において80mAの電流で電池電圧1.0Vに至るまで放電したときの放電容量、および平均電圧を示す。

【0066】

【表3】

表面層	内 部	放電容量 (mAh)	平均電圧 (V)
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}_{0.9}\text{Al}_{0.1}(\text{OH})_2$	525	1.23
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}(\text{OH})_2$	430	1.21
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}(\text{OH})_2$	445	1.16
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$	498	1.18
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}(\text{OH})_2$	487	1.15
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}(\text{OH})_2$	473	1.14
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}(\text{OH})_2$	458	1.17
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}(\text{OH})_2$	476	1.18
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}(\text{OH})_2$	480	1.14
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}(\text{OH})_2$	495	1.18
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}(\text{OH})_2$	503	1.12
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}(\text{OH})_2$	497	1.18
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}(\text{OH})_2$	468	1.08
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}_{0.9}\text{W}_{0.1}(\text{OH})_2$	475	1.12
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$	548	1.22

【0067】図9は実施例11、12、および比較例2、3の電極を用いた電池を20℃において40mAの電流で15時間充電し、20℃において80mAの電流で電池電圧1.0Vに至るまで放電したときの充放電曲線を示す。図9から明らかなように、本発明による電極では、電極容量密度の向上、酸素発生電位と充電電位との差 $\eta$ の増大に顕著な効果が見られ、放電電圧の低下も見られない。特に、表面層にもAlを含有する実施例12の電極は、比較例2、3以上に高い放電電圧を示していることがわかる。表4および表5に、実施例11およ

び12に示されたのと類似の方法で作製された、各種金属元素を内部および表面層に含有する $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末を用いた電極について、20℃または45℃において40mAの電流で15時間充電し、20℃において80mAの電流で電池電圧1.0Vに至るまで放電したときの放電容量、酸素発生電位と充電電位との差 $\eta$ 、および平均電圧を示す。

【0068】

【表4】



N .	表面層	内 部
1	$\text{Ni}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}_{0.9}\text{Al}_{0.1}(\text{OH})_2$
2	$\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}(\text{OH})_2$
3	$\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}(\text{OH})_2$
4	$\text{Ni}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$
5	$\text{Ni}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}(\text{OH})_2$
6	$\text{Ni}_{0.9}\text{Y}_{0.1}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}(\text{OH})_2$
7	$\text{Ni}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}(\text{OH})_2$
8	$\text{Ni}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}(\text{OH})_2$
9	$\text{Ni}_{0.9}\text{La}_{0.1}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}_{0.9}\text{Al}_{0.1}(\text{OH})_2$
10	$\text{Ni}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}(\text{OH})_2$
11	$\text{Ni}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}(\text{OH})_2$
12	$\text{Ni}_{0.9}\text{Ca}_{0.05}\text{-}$ $\text{-Ti}_{0.05}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$
13	$\text{Ni}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}(\text{OH})_2$
14	$\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$
15	$\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.05}\text{-}$ $\text{-Al}_{0.05}(\text{OH})_2$

【0069】

【表5】

No.	20°C 充電時			45°C 充電時	
	放電容量 (mAh)	$\eta$ (mV)	平均電圧 (V)	放電容量 (mAh)	$\eta$ (mV)
1	523	48	1.22	453	23
2	433	58	1.22	387	28
3	440	35	1.16	329	15
4	499	32	1.18	421	18
5	492	31	1.15	384	17
6	474	49	1.14	402	21
7	465	33	1.20	375	16
8	472	40	1.16	380	15
9	488	21	1.21	365	8
10	486	20	1.18	360	8
11	511	49	1.12	418	20
12	530	78	1.19	437	24
13	468	38	1.12	408	19
14	472	49	1.14	427	24
15	538	32	1.22	443	16

(注)  $\eta$  = 酸素発生電位-充電電位

【0070】表6は実施例11及び比較例7、8の粉末のタップ密度、電極への充填密度、及び電極の電極容量密度を示したものである。比較例7は、電極多孔度が同じであるにも関わらず電極容量密度が極めて低い。これは層間の広い $\alpha$ 相を含むことにより粉末の密度が低下し、Niの含有量が極端に低下したためである。比較例7のうち粒径200 $\mu$ m以上および30 $\mu$ m以下のそれぞれの粉末を用いた場合には、共に多孔度25%の所定の電極を作製することが不可能であった。このことから、電極容量密度は実施例11に対して低いことがわかる。これは金属多孔体の孔径が100から200 $\mu$ m程度であったことを考えれば、粒径200 $\mu$ m程度の粉末が充填され難いことは明らかである。また、充填に際しては形状的な因子が大きく、球状である方が充填に適していることを示している。現状を越えるような高容量密度の電極を作成するためには、このような電極への充填性を高める努力を行うことも重要である。

【0071】

【表6】

	タップ密度 (g/cc)	電極 充填量 (g/cc)	電極容量 密度 (mAh/cc)
実施例11	2.1	1.23	780
比較例7	0.8	0.45	580
比較例8 (30 $\mu$ m以下)	1.6	0.82	650

【0072】《実施例13》実施例12の電極作成において、 $Y_2O_3$ を活物質重量に対して0.5wt%加えた他は、実施例12と同様にしてニッケル正極板を得た。

【0073】《比較例9》実施例12の電極作成において、 $Co(OH)_2$ を添加しないことを除いて、実施例12と同様にしてニッケル正極板を得た。

【0074】図10に実施例12、13、および比較例9の電極を用いた電池を20°Cにおいて40mAの電流で15時間充電し、20°Cにおいて80mAの電流で電池電圧1.0V以下にいたるまで放電したときの充放電曲線を示す。図10から明らかなように、 $Co(OH)_2$ の添加のない、即ち初充電を行った後にも導電性を有する $CoOOH$ が活物質および基体を被覆しない比較例9は、実施例12に比して著しく放電特性が劣り、電極として使用するのに支障を来す。また、 $Y_2O_3$ を微量添加した実施例13は、酸素発生電位と充電電位の差 $\eta$ が実施例12より若干増加することが認められる。

【0075】《比較例10》実施例12の電極作成において、PTFEを添加しないことを除いて、実施例12と同様にしてニッケル正極板を得た。

【0076】図11は実施例12および比較例10の電極を用いた電池を、20℃において40mAの電流で15時間充電し、20℃において80mAの電流で電池電圧1.0Vに至るまで放電したときの放電容量を充放電サイクルに対してプロットして示す。図11より明かなように、PTFEを含まない比較例10に比して実施例12はサイクル特性が向上していることがわかる。これはPTFEの結着作用によって、活物質粉末の膨張・収縮による脱落が抑制されたためであると考えられる。なお、結着剤を添加してペースト状にすることにより、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ など導電剤微粉末の分散性を向上するにも効果があった。

【0077】《実施例14》実施例13と同様にして得られた正極板を39×86mmに切断し、基板中にあらかじめ設けたリード接続部に電極リードをスポット溶接してニッケル正極とした。一方、負極には、前記の実施例と同様にして得た、厚さ0.45mm、容量密度13

50mAh/ccの水素吸蔵合金負極板を、39×91mmに切断した容量2150mAhのものをを用いた。この正極と負極を厚さ0.15mmのスルホン化ポリプロピレン不織布からなるセパレーターを間に介して渦巻状の電極群に構成した。この電極群を電池ケース内に挿入し、30wt%のKOH水溶液からなる電解液を2.2ml注入後、作動弁圧が20kgf/cm<sup>2</sup>の安全弁を持つ封口体により電池ケースの開口部を密閉してAAサイズの円筒密閉形ニッケル-水素蓄電池を製作した。

【0078】《比較例11》比較例3と同様にして作成した正極板を39×86mmに切断して使用した他は実施例14と同様にしてAAサイズの円筒密閉形ニッケル-水素蓄電池を製作した。表7に実施例14および比較例11の電池を、20℃または45℃において40mAの電流で15時間充電し、20℃において80mAの電流で電池電圧1.0Vに至るまで放電したときのエネルギー密度、および酸素発生電位と充電電位の差 $\eta$ を示す。

【0079】

【表7】

	表面層	内部	20℃ 充電時		45℃ 充電時	
			エネルギー密度 (Wh/l)	$\eta$ (mV)	エネルギー密度 (Wh/l)	$\eta$ (mV)
実施例	$\text{Ni}_{0.9}\text{Ca}_{0.06}-\text{Co}_{0.02}\text{Al}_{0.02}$	$\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.06}-\text{Al}_{0.01}\text{Co}_{0.01}$	230	48	217	22
比較例		$\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.09}-\text{Zn}_{0.02}$	201	21	128	5

(注)  $\eta$  = 酸素発生電位-充電電位

【0080】表7から明かなように、実施例14の電池は、比較例11の電池に比してエネルギー密度の飛躍的な向上が見られる。また、酸素発生電位と充電電位の差が大きく、充電時の酸素発生過電圧の上昇に格段の効果を有し、高温充電時の容量においても大きな効果が認められる。

【0081】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、正極活物質表面の酸素発生過電圧を高めることができ、これによって高温における充電効率を著しく改善することができる。また、表面付近のみで、このような作用を有効に行わせるため、従来に比して容量密度の点で優れる。活物質内部は、従来より利用率の高い活物質に改質して、電極容量密度の飛躍的な向上をも達成することができる。本発明によって、広い温度範囲で容量密度の優れるアルカリ蓄電池用正極を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による活物質粉末を模式的に示した図である。

【図2】本発明による活物質の充填された正極の要部を模式的に示した図である。

【図3】同正極の一部を拡大して示す模式図である。

【図4】Caを固溶した水酸化ニッケルの表面層を有する活物質を用いた電極における前記表面層の厚さと、酸素発生電位と充電電位の差 $\eta$ との関係を示した図である。

【図5】Znを固溶した水酸化ニッケルの表面層を有する活物質を用いた電極における前記表面層のZn固溶割合と、酸素発生電位と充電電位の差 $\eta$ との関係を示した図である。

【図6】実施例4、5、6および比較例2、4、5の電極を用いた電池の充放電曲線を示した図である。

【図7】実施例7、9、10および比較例2、3、6の電極を用いた電池の充放電曲線を示した図である。

【図8】内部にMnを固溶させた水酸化ニッケル活物質を用いた電極におけるMn固溶割合と電極容量密度との関係を示した図である。

【図9】実施例11、12および比較例2、3の電極を

用いた電池の充放電曲線を示した図である。

【図10】実施例12、13、および比較例9の電池の充放電曲線を示した図である。

【図11】実施例12、および比較例10の電池の放電容量のサイクル変化を示した図である。

【符号の説明】

1 発泡状ニッケル基板

2 活物質粉末

3 導電性多孔層

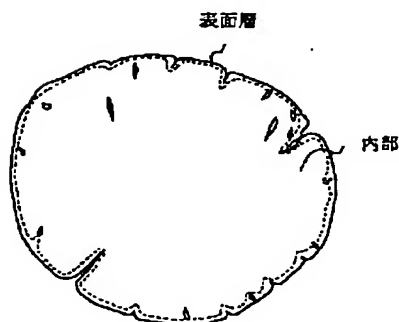
4  $Y_2O_3$ 粉末

5 結着剤

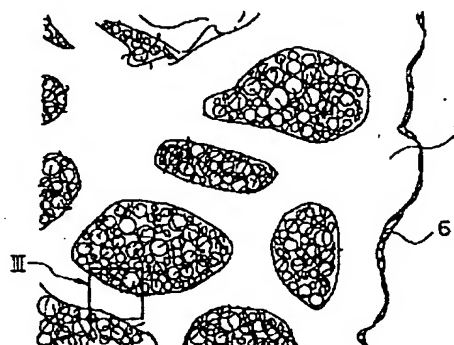
6 フッ素樹脂皮膜

7 空間部

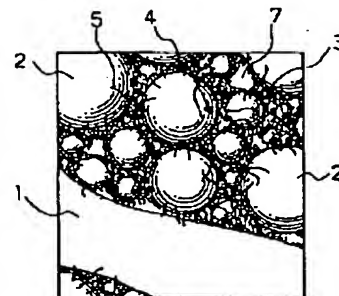
【図1】



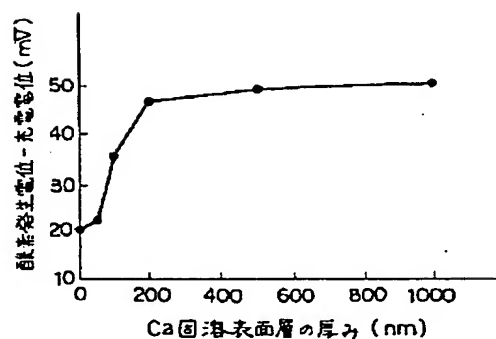
【図2】



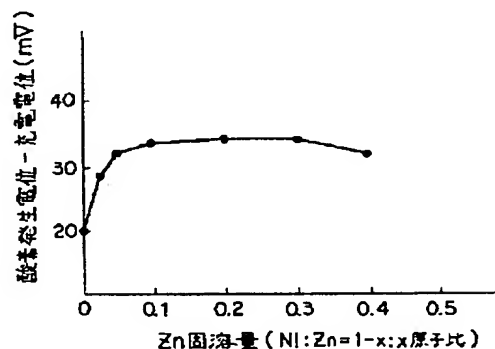
【図3】



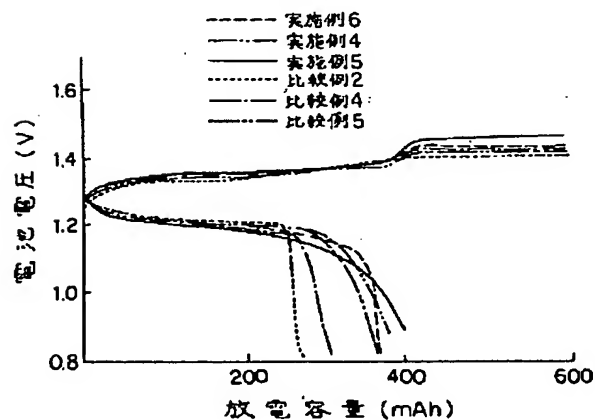
【図4】



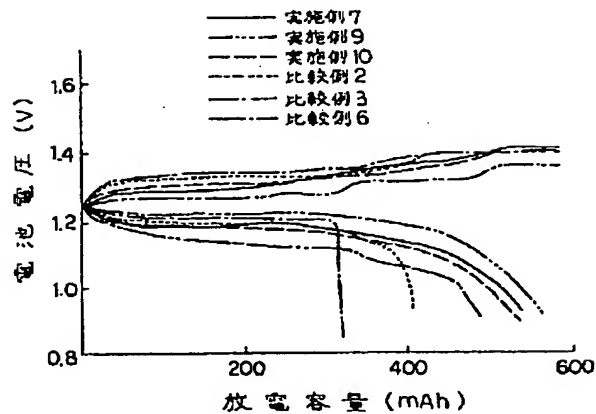
【図5】



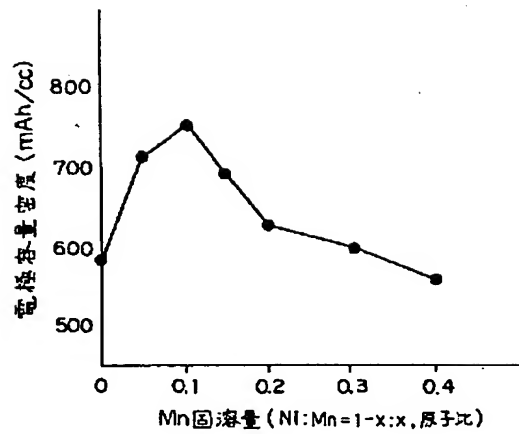
【図6】



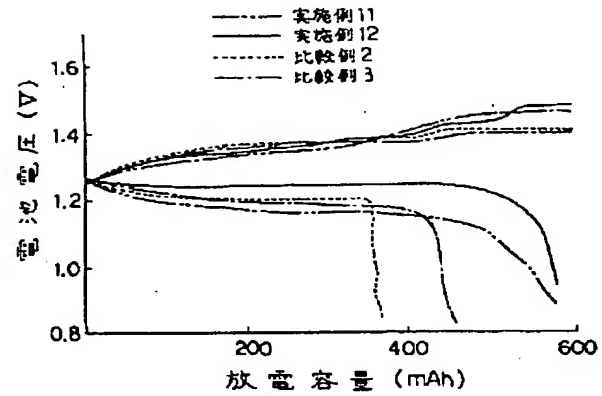
【図7】



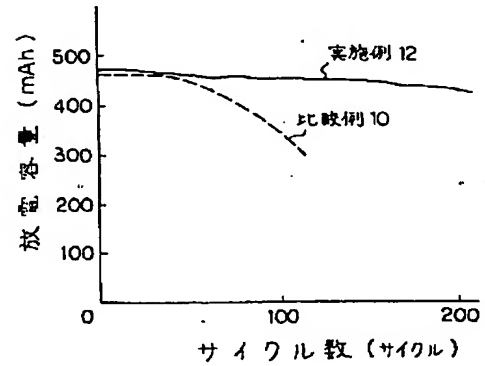
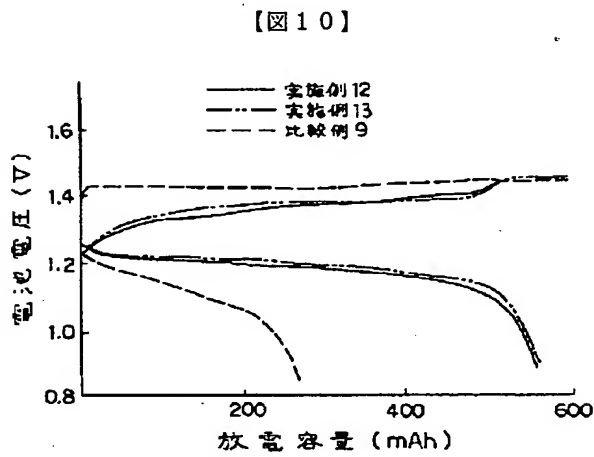
【図8】



【図9】



【図11】



フロントページの続き

(72)発明者 泉 秀勝  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 松本 功  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内